

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10021907 A**

(43) Date of publication of application: **23.01.98**

(51) Int. Cl
H01M 4/38
H01M 10/30

(21) Application number: **08171341**

(22) Date of filing: **01.07.96**

(71) Applicant: **CHUO DENKI KOGYO KK**

(72) Inventor:
HATAKEYAMA SHIGEARI
KOJIMA YASUSHI
MIYASHITA TAKAHIRO
FURUKAWA SATORU
SUGIYAMA KAZUMASA
TSUCHIYA EIJI
YABE TAKUSHI

**(54) MANUFACTURE OF HYDROGEN STORAGE
ALLOY POWDER, AND NI-HYDROGEN BATTERY**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture hydrogen storage alloy powder which can constitute an Ni-hydrogen battery where initial capacity is high (easy of initial activation) and the rise of inner pressure is suppressed.

SOLUTION: Hydrogen storage alloy powder is treated in mineral acid aqueous solution which contains at least one kind being selected from the group consisting of (1) Co powder, Ni powder, and/or Fe powder, (2) salt of rare earth metal and for transition metal, (3) boric acids, (4) at least one kind of compounds selected from lower

monocarboric acids 4 or under in the number of carbons and its alkaline salt, (5) aliphatic carbocyclic or heterocyclic compounds of five cycles or more including at least one kind of oxy group, a hydroxyl group, and a carboxyl group, or its salt, (6) alcohol, and (7) heteropoly acids.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-21907

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月23日

(51) IntCl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/38			H 0 1 M 4/38	A
10/30			10/30	Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-171341

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月1日

(71) 出願人 592193764

中央電気工業株式会社

新潟県中頸城郡妙高高原町大字田口272番
地

(72) 発明者 畠山 恵存

新潟県中頸城郡妙高高原町大字田口272番
地 中央電気工業株式会社内

(72) 発明者 小島 泰志

新潟県中頸城郡妙高高原町大字田口272番
地 中央電気工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 広瀬 章一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素吸蔵合金粉末の製造方法とNi-H₂電池

(57) 【要約】

【課題】 初期容量が高く（初期活性化が容易で）、内圧上昇が抑えられたNi-H₂電池を構成できる水素吸蔵合金粉末を製造する。

【解決手段】 水素吸蔵合金粉末を、①Co粉、Ni粉、および／もしくはFe粉、②希土類金属および／または遷移金属の塩、③ほう酸、④炭素数4以下の低級モノカルボン酸およびそのアルカリ金属塩から選ばれた少なくとも1種の化合物、⑤オキシ基、ヒドロキシル基、およびカルボキシル基の少なくとも1種を含む5員環以上の脂肪族炭素環または複素環化合物、或いはその塩、⑥アルコール、ならびに⑦ヘテロポリ酸、よりなる群から選んだ少なくとも1種を含有する鉱酸水溶液で処理する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素吸蔵合金粉末を、Co粉、Ni粉、および／もしくはFe粉を含有する鉍酸水溶液で処理することを特徴とする、Ni-水素電池の負極活物質に適した水素吸蔵合金粉末の製造方法。

【請求項2】 水素吸蔵合金粉末を、希土類金属および／または遷移金属の塩を含有する鉍酸水溶液で処理することを特徴とする、Ni-水素電池の負極活物質に適した水素吸蔵合金粉末の製造方法。

【請求項3】 水素吸蔵合金粉末を、ほう酸を含有する鉍酸水溶液で処理することを特徴とする、Ni-水素電池の負極活物質に適した水素吸蔵合金粉末の製造方法。

【請求項4】 水素吸蔵合金粉末を、炭素数4以下の低級モノカルボン酸およびそのアルカリ金属塩から選ばれた少なくとも1種の化合物を含有する鉍酸水溶液で処理することを特徴とする、Ni-水素電池の負極活物質に適した水素吸蔵合金粉末の製造方法。

【請求項5】 水素吸蔵合金粉末を、オキシ基、ヒドロキシル基、およびカルボキシル基の少なくとも1種を含む5員環以上の脂肪族炭素環または複素環化合物、或いはその塩を含有する鉍酸水溶液で処理することを特徴とするNi-水素電池の負極活物質に適した水素吸蔵合金粉末の製造方法。

【請求項6】 水素吸蔵合金粉末を、アルコールを含有する鉍酸水溶液で処理することを特徴とする、Ni-水素電池の負極活物質に適した水素吸蔵合金粉末の製造方法。

【請求項7】 水素吸蔵合金粉末を、ヘテロポリ酸を含有する鉍酸水溶液で処理することを特徴とする、Ni-水素電池の負極活物質に適した水素吸蔵合金粉末の製造方法。

【請求項8】 請求項1～7のいずれか1項に記載の方法により製造された水素吸蔵合金粉末を負極活物質とするNi-水素電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、正極活物質がNi、負極活物質が水素吸蔵合金(MH)、電解液がアルカリ水溶液から構成されるNi-水素二次電池(以下、Ni/MH電池と表記する)の負極活物質として使用するのに適した水素吸蔵合金粉末とその湿式処理による製造方法、ならびにこの水素吸蔵合金粉末を用いたNi/MH電池に関する。

【0002】

【従来の技術】Ni/MH電池は、作動電圧が約1.2～1.3Vで、従来より用いられてきた小型二次電池であるニッケル-カドミウム電池と互換性がある上、この電池より容量およびエネルギー密度が高く、しかも有害なカドミウムを使用しないことから、携帯用通信機器、パーソナルコンピューター、ビデオカメラ等の小型電気・電子機

器の電源として広く利用されるようになってきた。また、容量が高いことから、電気自動車用電源としても注目をあびている。

【0003】Ni/MH電池用の水素吸蔵合金の電極特性(例、初期活性化特性、充放電サイクル寿命、負極利用率)を改善するために、水素吸蔵合金粉末を湿式処理することが従来より提案されている。

【0004】その多くは、アルカリ処理、またはアルカリ処理と酸処理の組合わせに関するものであるが、水素吸蔵合金粉末を塩酸などの酸性水溶液で浸漬処理することも、特開平4-179055号公報に提案されている。この公報には、水素吸蔵合金粉末の酸処理により、水素吸蔵合金粉末の表面に存在する、水素吸収を阻害する酸化物層や水酸化物層が除去される結果、電極の利用率が向上し、充放電のくり返しによる電池内圧の上昇が抑制され、サイクル寿命が向上することが記載されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】二次電池を電源とする携帯型の電気・電子機器が普及するにつれ、充電回数が少なくなるように電池の一層の高容量化が求められている。高容量電池を製造するためには、同じ大きさ(体積)のセルの中に入れる正極および負極の活物質の量を増大させる必要があり、そうするとセル内の空間の体積が小さくなり、内圧が上昇する。

【0006】電極反応に水素が関与するNi/MH電池には安全弁が設けてあり、セル内の内圧が所定の圧力以上になると安全弁が作動して、過剰のガスを放出させる構造となっている。しかし、安全弁の作動は同時に電解液の放出を伴い、液枯れにより電池寿命の大幅な低下を招く。特に、電気自動車用電池の場合、電池形状が角型のため、耐圧性が円筒形のものに比べて劣るので、内圧上昇を抑制する必要がある。

【0007】また、Ni/MH電池は最大容量に到達するまでに少なくとも数回の充放電サイクルを繰り返す必要があり、出荷前に所定容量が得られるまで行う充放電サイクル数になるべく少なくすむように初期活性化特性(例、最大充電容量に対する1サイクル目の充電容量の比、或いは所定の放電容量に対する2サイクル目の放電容量の比で評価)が高いことが望まれる。

【0008】本発明の目的は、従来と同じ量の水素吸蔵合金を負極活物質としてNi/MH電池を構成した時のセル内の内圧が小さく、従って、電池を高容量化するために従来より多量の水素吸蔵合金をセル内に充填することが可能で、しかも初期活性化特性に優れた水素吸蔵合金粉末の製造方法、ならびにこの水素吸蔵合金粉末を負極活物質とするNi/MH電池を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的は、次に記載する本発明により達成することができる。

【0010】ここに、本発明は、水素吸蔵合金粉末を、

①Co粉、Ni粉、および／もしくはFe粉、②希土類金属および／または遷移金属の塩、③ほう酸、④炭素数4以下の低級モノカルボン酸およびそのアルカリ金属塩から選ばれた少なくとも1種の化合物、⑤オキシ基、ヒドロキシル基、およびカルボキシル基の少なくとも1種を含む5員環以上の脂肪族炭素環または複素環化合物、或いはその塩、⑥アルコール、ならびに⑦ヘテロポリ酸、よりなる群から選んだ少なくとも1種を含有する鉍酸水溶液で処理することからなる、水素吸蔵合金粉末の製造方法である。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳しく説明する。本発明の水素吸蔵合金粉末は、前述したように、水素吸蔵合金粉末を特定の物質を含有する鉍酸水溶液で処理することにより製造される。この鉍酸処理に用いる原料の水素吸蔵合金粉末の種類は特に制限されない。水素吸蔵合金としては、 AB_5 型、 AB_2 型、 AB 型、 A_2B 型などの多様な合金系が知られているが、原則としてこれらのいずれにも本発明の製造方法を適用することができる。

【0012】 AB_5 型水素吸蔵合金は、 $LaNi_5$ を基本組成とし、Laの一部または全部は希土類金属混合物のミッシュメタル(Mm)や他の希土類金属(例、Nd)で、Niの一部はCo、Al、Zr、Ti、Mn、Si等で置換されていてもよい。 AB_2 型水素吸蔵合金は、A部にTi、Ti-Zr、Ti-Cr、Zrなどの金属が存在し、B部にはNiとV、Co、Mn等から選ばれた金属とが存在する。 AB 型水素吸蔵合金はTiNiを基本組成とし、 A_2B 型水素吸蔵合金は Ti_2Ni または Mg_2Ni を基本組成とし、Niの一部はV、Cr、Zr、Mn、Co、Cu、Feなどの金属で置換されていてもよい。

【0013】原料の水素吸蔵合金粉末の製造方法や粒径も特に制限されない。原料粉末は、通常の溶製法で製造した水素吸蔵合金のインゴットを粉砕した粉末でも、或いはアトマイズ法などの方法で粉砕工程を経ずに製造された粉末でもよい。粒径は従来よりNi/MH電池に使用されている水素吸蔵合金粉末と同程度でよく、通常は平均粒径で25~106 μm の範囲である。なお、水素吸蔵合金をNi/MH電池の電極製造に使用する最終粒度まで粉砕する前に、本発明の方法に従って鉍酸水溶液で処理し、その後最終的に粉砕することもできるが、その場合には粉砕時に生成した新たな表面が酸化され易い。従って、最終粒度にまで粉砕された水素吸蔵合金粉末に対して本発明の鉍酸処理を適用する方が好ましい。

【0014】本発明の製造方法によれば、水素吸蔵合金粉末を特定の物質を含有する鉍酸水溶液で処理する。使用する鉍酸(無機酸)は特に制限されるものではないが、塩酸、フッ化水素酸などの非酸化性の鉍酸が好ましい。特に好ましいのは塩酸である。

【0015】処理に用いる鉍酸水溶液の濃度は、好ましくは0.05~0.5規定である。処理温度は20~40℃の範囲

内が好ましく、処理時間は処理温度や鉍酸濃度にもよるが、通常は5~60分間である。処理は、水素吸蔵合金粉末を鉍酸水溶液中に浸漬することにより行えばよいが、噴霧その他の方法で処理することも可能である。

【0016】前述したように、鉍酸水溶液による水素吸蔵合金粉末の処理は公知である。水素吸蔵合金粉末を鉍酸水溶液で処理すると、合金表面に存在する金属または金属酸化物が鉍酸中に水素イオンと反応してイオン化し、液中に溶出してくる。酸処理に用いる鉍酸水溶液の酸性度が通常はそれほど高くはないので(あまり高くすると、水素吸蔵合金粉末の損失が多くなる)、粉末表面では上記反応により水素イオンが消費されて液性が中性または塩基性になり、液中に溶出した金属イオンの一部は水酸化物として合金粉末の表面に析出し、水素吸蔵合金の金属成分の水酸化物層が粉末表面に形成される。この金属水酸化物の表面層は、適度な量であれば、初期活性化を阻害する粉末表面の酸化を防止する作用によって、初期活性化特性の改善に役立つ。

【0017】しかし、こうして鉍酸水溶液で処理した水素吸蔵合金粉末を用いてNi/MH電池を構成すると、未処理の水素吸蔵合金粉末を用いて構成したNi/MH電池に比べて、容量、特に初期容量は改善されるものの、電池の内圧はかえって高くなる傾向があることが判明した。

【0018】本発明によれば、鉍酸処理に用いる鉍酸水溶液に特定の物質を添加することにより、鉍酸処理中に合金粉末の表面に形成される水酸化物層の量および／または組成が制御される結果、鉍酸水溶液により得られる容量増大の効果を保持したまま、鉍酸処理による内圧の上昇が抑えられ、高容量でかつ内圧の低いNi/MH電池を構成できる水素吸蔵合金粉末が得られることが判明した。

【0019】次に、本発明の鉍酸処理において鉍酸水溶液に添加する物質とその作用について順に説明する。

【0020】①Co粉、Ni粉、および／もしくはFe粉
鉍酸水溶液中にCo、NiまたはFeの粉末を存在させると、処理中に金属粉が鉍酸と反応してイオン化し、水素が発生する。そのため、水溶液中の活性な水素(溶存ガスの場合もあるし、イオン状態の場合もある)の量が増加する。この活性水素は、液中に溶解している金属イオンのうち比較的イオン化傾向が小さいNiイオンやCoイオン(合金自体および添加粉末の両方から供給されうる)を還元して、合金表面に金属Niおよび／または金属Coが析出するものと推定される。

【0021】従って、この方法で鉍酸処理した水素吸蔵合金粉末は、表面のNiとCoの含有率が合金組成の含有率より高くなったNi/Coリッチ層か、或いは不連続な金属Ni/Co層を表面に有している。なお、添加粉末と水素吸蔵合金がいずれもCoを含まない場合には、Coは析出しないので、Niリッチ層または不連続Ni層となる。このリッチ層または不連続金属層は、合金粉末のE S C A、オー

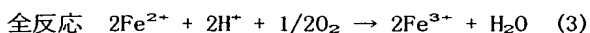
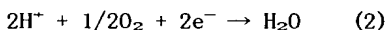
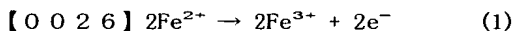
ジェ分析により確認することができる。

【0022】同様な効果は、他の金属粉末でもいくらかは得られるが、Co、Ni、Feよりも電気化学的に卑な金属（Znなど）では溶解速度が大きくなるために、発生した水素は速やかにガスとなり放散し、効果が少ない。また、これらより電気化学的に貴な金属（Cu、Agなど）では、溶解速度が極めて小さいために、水素発生量も極めて小さくなり、やはり効果が少ない。

【0023】Co粉、Ni粉、Fe粉は1種または2種以上を添加することができる。添加量（2種以上の金属粉を使用する場合は合計量）は、鉍酸の種類や濃度によっても異なるが、処理する水素吸蔵合金(MH)粉末1kgに対して金属粉0.5~50g、特に1~10gの範囲内が好ましい。

【0024】Fe粉を添加する場合には、その粒径と添加量を、処理中にFe粉が完全に鉍酸水溶液中に溶解するように留意する必要がある。量が多いか、またはFe粉が粗大で、Fe粉が未溶解で鉍酸水溶液中に残ると、Fe粉が処理後の水素吸蔵合金に混入することがある。Fe粉を含有する水素吸蔵合金を負極に使用すると、Feイオンが電解液に溶出し、これが正極表面に吸着されて酸素過充電圧を低下させるため、過充電時の酸素ガス発生量が増大し、内圧上昇をもたらす。その意味では、鉍酸水溶液中に残留しても実質的な悪影響を生じないNi粉とCo粉が好ましい。

【0025】②希土類金属および／または遷移金属の塩希土類金属塩または遷移金属塩を鉍酸水溶液中に含有させると、次にFe²⁺について例示するように、自らが酸化反応を受けて、液中の溶存酸素を消費するので、合金表面が過剰に酸化されることを防ぐ。



生成したFe³⁺の一部は、合金表面でFe₂O₃として析出し、合金表面の水素吸収能を高める役割も果たす。なお、鉍酸水溶液にFe³⁺の塩を添加した場合には、鉍酸水溶液中でこのイオンがまずH⁺と反応してFe²⁺が生成し、上記の反応が起こる。

【0027】この方法で鉍酸処理された水素吸蔵合金粉末は、過充電時に正極から発生する酸素が水素と化合する際の反応速度を高める触媒能が向上しており、そのため内圧上昇が防止される。

【0028】希土類金属および遷移金属はいずれも特に制限されない。ここで、希土類金属とはSc、Yおよびランタノイド族の各金属を意味し、遷移金属とは周期表の4~11族（旧族名ではIVA、VA、VIA、VIIA、VIII、およびIB族）の金属を意味する。希土類金属としてはセリウム(Ce)が好ましい。遷移金属としては、鉍酸水溶液中で金属イオンを形成できるものであればよく、Feのほか、Ni、Co、Ti、Zr、V、Mnなどが好ましく使用できる。金属塩の種類（アニオン）も特に制限されず、使用

する鉍酸水溶液に可溶であればよいが、鉍酸のアニオンと同じアニオンの金属塩を使用するのが特に好ましい。

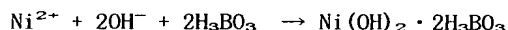
【0029】鉍酸水溶液への添加量は、金属塩の種類や鉍酸の種類と濃度によっても異なり、多すぎると合金表面に残留して、初期充電や内圧以外の電極特性を悪化させる。また、少ない場合は効果が不十分となる。好ましい添加量は、金属の液中濃度で10~10,000 mg/L、特に50~3,000 mg/Lである。

【0030】③ほう酸

10 鉍酸水溶液中にほう酸を存在させると、pH緩衝作用により液のpHが適正範囲に管理し易くなり、合金表面に生成するNiやCo化合物の生成量や表面形状（空孔の数等）の制御が容易となるものと推測される。鉍酸の濃度も関係するが、ほう酸量が多すぎると、処理液のpHが低くなりすぎ（酸性度が強すぎ）、合金表面からのNi、Coの溶出が多くなりすぎる。また、ほう酸が合金表面に残留して、初期充電・内圧以外の電極特性を悪化させる。一方、少なすぎると、pHの適正管理の効果が小さくなる。

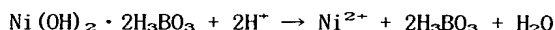
20 【0031】ほう酸添加のもう1つの効果は、処理中に合金表面に水酸化ニッケルが過剰に生成するのを防止することである。前述したように、鉍酸処理中に合金表面に存在するNi（金属または酸化物）は鉍酸と反応して、Niイオンとなり、これから水酸化ニッケルが生成する。ほう酸が鉍酸水溶液中に存在すると、Niイオンは次式で示される反応により、Ni(OH)₂ではなくNi(OH)₂・2H₃BO₃になると考えられる[V. L. Kheifets, et al., Journal of General Chemistry of the U. S. S. R., 24, 1471 (1954)を参照]。

30 【0032】



処理液には、鉍酸から供給される水素イオンも存在しているため、上記反応の生成物が水素イオンと反応し、次式により再びNiイオンとして液中に溶出するため、Ni(OH)₂の生成が抑制されるのではないかと考えられる。

【0033】



ただし、ほう酸を多量に存在させると、水酸化ニッケルの生成が抑制されすぎ、水酸化ニッケルの生成量が少なくなりすぎるため、初期容量が低下するようになる。

40 【0034】以上の点を考慮すると、鉍酸水溶液に添加するほう酸の量は、0.005~0.5 モル/L、特に0.01~0.3 モル/Lの範囲が好ましい。この範囲の量でほう酸を含有する鉍酸水溶液で処理した水素吸蔵合金粉末は、表面に適正量の水酸化物（特に水酸化ニッケル）の層が生成している。

【0035】なお、ほう酸はオルトほう酸である必要はなく、メタほう酸等も使用できる。また、無水ほう酸である三酸化二ほう素(B₂O₃)も使用できる。但し、オルトほう酸以外の場合の使用量は、オルトほう酸(H₃BO₃)

に換算した量とする。

【0036】④炭素数4以下の低級モノカルボン酸および／またはそのアルカリ金属塩

鉍酸水溶液に炭素数4以下の低級モノカルボン酸を添加すると、このカルボン酸から解離する水素イオンが液中に存在するNiおよび／またはCoイオンを還元し、合金表面にNiおよび／またはCo金属を生成させるのに寄与するのではないかと推測される。即ち、前述したCo粉および／またはNi粉添加の場合と同様の効果が得られる。

【0037】一方、鉍酸水溶液にこの低級モノカルボン酸のアルカリ金属塩（例、Na塩および／またはK塩）を添加すると、前述したほう酸添加の場合と同様に、pH緩衝作用により液のpHが適正範囲に管理されるようになり、金属Niおよび／またはCoの合金粉末の表面での形成が促進されるものと推測される。

【0038】遊離のカルボン酸とそのアルカリ金属塩のいずれを使用する場合も、添加量が少ないと効果が不十分となり、多すぎると合金表面に残留して、初期充電・内圧以外の電極特性が悪化する。その意味で好ましい添加量は、0.005～0.5 モル/L、特に0.01～0.3 モル/Lである。

【0039】この方法に使用できる低級モノカルボン酸およびそのアルカリ金属塩の例は、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、ならびにこれらのカルボン酸のNa塩およびK塩である。

【0040】⑤オキシ基、ヒドロキシル基、およびカルボキシル基の少なくとも1つを含む5員環以上の脂肪族炭素環または複素環化合物、或いはその塩

オキシ基（-O-）またはヒドロキシル基（-OH）を有する脂肪族環式化合物の多くは液中のpHにより、自らが酸化または還元される。そのため、上記②の金属塩と同様に溶存酸素を消費する作用があると考えられる。

【0041】カルボキシル基（-COOH）または環炭素原子に直接結合したヒドロキシル基を有する脂肪族環式化合物は、アルコールに関して後述するような処理液の表面張力を低下させる効果もわずかにはあるが、むしろ水素イオンの供給源としての役割が大きく、やはり先に②において述べたような溶存酸素の消費に寄与し、表面生成物の過剰な酸化を防止する効果があると考えられる。

【0042】これらの各基は、環内に存在していても、或いは環内炭素原子への置換基として存在していてもよい。また、これらから選ばれた2以上の官能基を有していてもよく、その方が作用が強力であり、好ましい。

【0043】一般に5員環以上の環式化合物は溶解度が小さいため、アミノ基やスルホン基といった置換基を導入するか、或いは塩とすることにより、水溶性を高めた形態で使うことが好ましい。あまりに溶解度の小さい化合物を用いると、水への溶解作業に長時間を要するため経済的でない。塩としては、アルカリ金属塩が好ま

しい。この方法で使用するのに適した環状化合物の具体例は、エリソルビン酸、エリソルビン酸ナトリウム、グルコノデルタラクトン、D-キシロース等である。

【0044】添加量の好ましい範囲は化合物により大きく異なり、0.0000001～0.1 モル/L、より好ましくは0.00001～0.01モル/Lである。添加量が多すぎると、合金粉末の表面に残留した添加化合物により、初期充電・内圧以外の電極特性が悪化することがある。

【0045】⑥アルコール

10 鉍酸水溶液中にアルコールが存在すると、水溶液の表面張力が低下する。その結果、鉍酸と水素吸蔵合金の金属成分との反応により合金表面に生成した可溶性反応生成物（例、金属塩）の除去が容易となり、合金表面と鉍酸との接触の機会が増す。可溶性反応生成物の除去が円滑に進まないと、表面で副反応が起こるため、有害な不溶性反応生成物【例、 $Al(OH)_3$ 】が蓄積し、鉍酸との反応が阻害される結果、初期活性化特性の向上が得られないことがある。例えば、 $Al(OH)_3$ は、pH2.57以上でギブス石型結晶が、pH3.90以上で非晶質物が沈殿するので、これらの沈殿を防止するには、可溶性アルミニウム化合物を合金表面から迅速に除去することが望ましい。

【0046】アルコールとしては、飽和および不飽和の脂肪族アルコール、ならびに側鎖にヒドロキシル基を有する芳香族アルコールのいずれも使用でき、また2以上のヒドロキシル基を有する多価アルコールでもよい。アルコールの炭素数が4以上になると水溶性が低下し、添加量が制限されるので、水溶性の高い炭素数1～3の脂肪族アルコールが好ましい。

30 【0047】飽和アルコールの例は、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール等であり、不飽和アルコールの例はアリルアルコールであり、芳香族アルコールの例はベンジルアルコールである。

【0048】鉍酸水溶液へのアルコールの添加量は、1～40 vol%、特に5～20 vol%の範囲内が好ましい。添加量が多すぎると、そのコストに加え、アルコールの回収設備が必要となるので、不経済となる。

【0049】⑦ヘテロポリ酸またはその塩

40 ヘテロポリ酸とは酸素と水素以外に2種以上の元素を含む縮合酸であり、代表例としてリンタングステン酸、ケイタングステン酸、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸などがある。ヘテロポリ酸およびその塩は水によく溶解するが、溶液が中性ないし塩基性になると分解して、個々の酸になる。

50 【0050】水素吸蔵合金粉末の鉍酸処理において、処理液中にヘテロポリ酸が存在すると、合金表面付近では液性が中性ないし塩基性になっているため、ヘテロポリ酸が分解し、水溶性の小さい分解生成物が合金粉末表面に付着する。例えば、ヘテロポリ酸がリンタングステン酸である場合には、無水タングステン酸(WO_3)が粉末表

面に付着するものと考えられる。無水タングステン酸は次式に示されるような反応により水素を吸収することが可能であり、発生水素による内圧上昇を抑える効果が発現するのではないかと推測される。



ヘテロポリ酸の鉬酸水溶液への添加量は、10～10,000 mg/L の範囲内が好ましく、より好ましくは50～3,000 mg/Lである。添加量が多すぎると、合金表面に付着する分解生成物の量が多くなりすぎ、初期充電・内圧以外の電極特性を悪化させる。

【O O 5 2】本発明により上記①～⑧から選ばれた1種もしくは2種以上の化合物を添加した鉬酸水溶液により処理する。また、所望により、異なる化合物を添加して鉬酸処理を2回以上繰り返してもよい。鉬酸処理した水素吸蔵合金粉末は、常法に従って水洗および乾燥すればよい。乾燥は不活性ガス雰囲気で行うことが好ましい。乾燥条件は、例えば、40～80℃で5～10時間程度が適当である。この乾燥中に合金粉末の表面に存在する水酸化物が脱水されて酸化物になることがある。

【O O 5 3】こうして処理された水素吸蔵合金粉末は、粉末表面に、遷移金属リッチ層、金属水酸化物および／もしくは酸化層、或いは不連続な金属ニッケルおよび／もしくはコバルト層を有しており、これらの層の生成量が、鉬酸水溶液に上記①～⑧のいずれか1種以上を添加することによって、初期活性化を促進させ、かつ内圧上昇を抑制するのに効果的な適正な範囲に調整されるのではないかと推測される。

【O O 5 4】本発明の方法により製造された水素吸蔵合金粉末を負極活物質として用い、従来と同様にNi/MH電池を作製することができる。例えば、水素吸蔵合金粉末を導電材（例、Ni粉末）および結着剤（例、ポリビニルアルコール<PVA>、ポリテトラフルオロエチレン<PTFE>等のポリマーの水溶液または水性分散液）と混練して得たペーストを、多孔質集電体（例、Ni発泡体）に圧着させることにより負極を作製する。

【O O 5 5】Ni/MH電池の正極は、Ni-Cd電池の正極と同様に、Ni粉末を活物質とする焼結式または充填式のNi電極でよい。電解液は通常は水酸化カリウムの濃厚水溶液であり、セパレーターとしてはポリアミドやポリプロピレン等のポリマー製不織布が一般に使用される。Ni/MH電池は通常は円筒形または角型電池として作製され、キャップには安全弁が付設され、内圧が一定以上になった時には安全弁が作動してガスを逃がすようになっている。

【O O 5 6】

【実施例】次に本発明の実施例および比較例を示して、本発明の効果を実証する。実施例および比較例中、%は特に指定のない限り重量%である。

(比較例1)組成が $\text{MmNi}_{3.35}\text{Co}_{0.85}\text{Mn}_{0.50}\text{Al}_{0.30}$ (Mmは、La: 約25%、Ce: 約50%、Pr: 約7%、Nd: 約18%から

なる希土類金属の混合物)であるAB。型水素吸蔵合金を溶製し、得られたインゴットをクラッシャーで粗粉碎した後、インパクトミルで粉碎して、平均粒径 $45\mu\text{m}$ の水素吸蔵合金粉末を調製した。この未処理の合金粉末を負極活物質として作製したNi/MH電池の内圧および電池容量を次のようにして測定した結果を表1に示す。

【O O 5 7】内圧の測定

内圧測定用のNi/MH電池（以下、内圧測定用セルとも呼ぶ）は図1に示す構成を持ち、主要部を構成する材料は次の通りである。なお、負極は、水素吸蔵合金粉末とNi粉末と結着剤ポリマーの水溶液または水性分散液を混練して得たペーストを発泡Ni基体に塗り込み、乾燥後に加圧成型した後、端子を取り付けることにより製作した。

【O O 5 8】負極：水素吸蔵合金量：2 gまたは1.5 g
導電材：Ni粉（水素吸蔵合金量の50%）
結着剤：PTFE（水素吸蔵合金量の10%）

集電体：発泡Ni基体

正極：焼結式ニッケル電極、容量250 mAh

セパレーター：ポリプロピレン不織布

電解液：6M-KOH水溶液。

【O O 5 9】上記材料を圧力計を備えた円筒形の耐圧ケースに組み込んで作製したNi/MH電池を用いて、環境温度25℃で、

充電：250 mAh × 1.5 hr

休止：0.5 hr

放電：50 mAhで電圧が1.0 V(セル)に低下するまで、という充放電サイクルを10回繰り返し、10サイクル目の充電時の最大セル内圧を測定した。

【O O 6 0】容量の測定

電池容量測定用のNi/MH電池（以下、容量測定用セルとも呼ぶ）の電池構成材料は次の通りである。

【O O 6 1】負極：水素吸蔵合金量：1 g

導電材：Ni粉(0.1 g)

結着剤：PVA(0.002 g)

集電体：発泡Ni基体

正極：焼結式ニッケル電極、容量600 mAh

セパレーター：ポリプロピレン不織布

電解液：6M-KOH水溶液

上記材料を通常の円筒形ケースに組み込んで作製したNi/MH電池（正極容量の方が大きい負極容量規制型の電池）を用いて、環境温度25℃で、

充電：60 mAh × 6.5 hr

休止：1.0 hr

放電：60 mAhで電圧が0.6 V(vs Hg/HgO)に低下するまで、

という充放電サイクルを容量が最大になるまで繰り返し、最大充電容量に対する初期容量（1サイクル目の充電容量）の割合を求めた。

【O O 6 2】(比較例2)比較例1で調製した水素吸蔵合金粉末 300 gに0.1N希塩酸1800ccを加え、室温で60分間

攪拌した後、水洗および真空乾燥（60℃×8時間）した。こうして鉍酸処理した水素吸蔵合金粉末の内圧と容量を比較例1に記載した方法で測定した結果を、表1に示す。

【0063】（比較例3）比較例1で調製した水素吸蔵合金粉末 300 gに、純水に塩化セリウム6水塩を10 g/Lの割合で溶解させた水溶液1800ccを加え、室温で300 分間攪拌した後、比較例2と同様に水洗および乾燥した。こうして処理した水素吸蔵合金粉末の内圧と容量を比較例*

* 1に記載した方法で測定した結果を、表1に示す。

【0064】（実施例1～11）比較例1で調製した水素吸蔵合金粉末 300 gに、表1に示す添加物質を含有する0.1N希塩酸1800ccを加え、室温で60分間攪拌した後、比較例2と同様に水洗および乾燥した。こうして処理した水素吸蔵合金粉末の内圧と容量を比較例1に記載した方法で測定した結果を、表1に示す。

【0065】

【表1】

	鉍酸水溶液		処理液への添加物		電池内圧(kg/cm ²) ¹⁾		電池放電容量 (mAh) ²⁾		
	種類	濃度	種類	添加量	合金2.0g	合金1.5g	最大容量	初期容量	初期/最大
比較例1	—	—	—	—	0.28	0.42	298	143	48.0%
比較例2	塩酸	0.1N	—	—	0.32	0.45	312	204	65.3%
比較例3	—	—	CeCl ₃	Ce 4g/L	0.40	0.58	275	198	72.0%
実施例1	塩酸	0.1N	Ni粉	4 g/MH-kg	0.26	0.32	304	192	63.1%
実施例2	塩酸	0.1N	FeCl ₂	Fe 558mg/L	0.27	0.36	306	191	62.3%
実施例3	塩酸	0.1N	ほう酸	0.5 ㎎/L	0.27	0.35	295	186	63.1%
実施例4	塩酸	0.1N	ほう酸 アロパール	0.5 ㎎/L 10 vol%	0.25	0.34	299	186	62.2%
実施例5	塩酸	0.1N	酢酸ナトリウム	0.5 ㎎/L	0.28	0.40	286	182	63.6%
実施例6	塩酸	0.1N	エリッピン酸Na	0.015 ㎎/L	0.26	0.34	290	219	65.5%
実施例7	塩酸	0.1N	アロパール	10 vol%	0.26	0.40	296	175	59.1%
実施例8	塩酸	0.1N	リンタンブステン酸	0.5 g/L	0.26	0.32	291	168	57.7%
実施例9	塩酸	0.1N	CoCl ₂	Co 589mg/L	0.23	0.31	308	195	63.3%
実施例10	塩酸	0.1N	NiCl ₂	Ni 587mg/L	0.25	0.34	303	188	62.0%
実施例11	塩酸	0.1N	キタンブステン酸	0.5 g/L	0.25	0.36	300	178	59.3%

1) 充放電10サイクル目の充電時の最大内圧

2) 初期容量は1サイクル目の最大放電容量、初期/最大は最大容量に対する初期容量の割合

【0066】表1からわかるように、水素吸蔵合金粉末を鉍酸水溶液で処理すると（比較例2）、未処理の水素吸蔵合金粉末を使用した場合（比較例1）に比べて、最大容量と初期容量のいずれも増大し、特に初期容量の増大が大きいため初期活性化特性（初期容量/最大容量の割合）が改善されることがわかる。しかし、水素吸蔵合金粉末を鉍酸処理すると、電池の内圧が著しく上昇し、従って高容量電池とするために水素吸蔵合金粉末の充填量を増大させることが困難となる。

【0067】また、希土類金属塩である塩化セリウムの水溶液で水素吸蔵合金粉末を処理すると（比較例3）、電池の内圧上昇がさらに大きくなる上、初期容量は向上するものの、最大容量が未処理の水素吸蔵合金粉末に比べて低くなり、内圧と容量のいずれの面でも悪影響がある。

【0068】これに対し、本発明に従って特定の物質を添加した鉍酸水溶液で水素吸蔵合金粉末を処理すると、未処理の水素吸蔵合金粉末に比べて、最大容量をほぼ同レベルに保持したまま初期容量が増大するため、初期活性化特性が向上した。また、電池の内圧についても、比

較例2で見られた鉍酸処理による内圧上昇が抑えられ、未処理の水素吸蔵合金粉末の場合と同レベルないし低レベルの内圧になった。即ち、初期活性化特性が高く、しかも内圧上昇が抑えられたNi/MH電池が得られた。

【0069】（比較例4）比較例1で調製した水素吸蔵合金粉末 6.5 gを用いて、比較例1に記載した容量測定用セルと同様の構成材料で、次の2種類のAAサイズの容量測定用Ni/MH電池を作製した。

【0070】(1) 正極容量1000 mAh、負極容量約2000 mAh（正極容量の2.0 倍）の正極容量規制型（電池要領1000 mAh）の電池、および(2) 正極容量1200 mAh、負極容量約2000 mAh（正極容量の1.7 倍）の正極容量規制型（電池要領1200 mAh）の電池。

【0071】これらのNi/MH電池を、環境温度25℃で0.2 C 充電7時間と0.2 C 放電（0.9V で停止）の充放電サイクルを5回繰り返した後、同じ温度で1.3 時間の1.0 C充電と1.0 C 放電（0.9 V で停止）の充放電サイクルを5回繰り返して、この計10回の充放電サイクルの2サイクル目の容量と10サイクル目の充電時の最大セル内圧を測定した。結果を表2に示す。

【0072】(実施例12～15) 水素吸蔵合金粉末を
実施例6および9～11で得られた水素吸蔵合金粉末に変
更した以外は比較例4と同様にNi/MH電池を作製した。*

*比較例4と同様に試験した結果を表2に示す。

【0073】

【表2】

	上：鉍酸 下：添加物	電池容量 (mAh)	電池特性		
			2回目目の放電容量		10%目目充填 時の最大内圧 (kg/cm ²)
			mAh	対電池容量%	
比較例4	—	1000	975	98	13.0
		1200	1170	98	17.4
実施例12	塩酸 エリッペン酸Na	1000	1020	102	12.0
		1200	1210	101	15.5
実施例13	塩酸 塩化コバルト	1000	1010	101	10.5
		1200	1220	101	12.5
実施例14	塩酸 塩化ニッケル	1000	1000	100	12.5
		1200	1210	102	13.5
実施例15	塩酸 ケイタングステン酸	1000	1020	102	10.5
		1200	1225	102	11.5

【0074】表2からわかるように、未処理の水素吸蔵合金粉末を使用した比較例4に比べて、本発明に従って鉍酸処理した水素吸蔵合金粉末を用いた実施例12～15では、正極容量が1000 mAhと1200 mAhのいずれの場合も内圧が著しく低くなり、しかも2回目の放電容量は大きくなった。なお、表1の比較例2に示すように、単に塩酸水溶液で処理した場合には、未処理に比べて電池内圧はさらに高くなる。従って、表2には示さないが、塩酸水溶液で処理した水素吸蔵合金粉末は、比較例4よりさらに高い電池内圧を示す。

【0075】これから、本発明に従って鉍酸処理した水素吸蔵合金粉末を用いると、電池容量を増大させるために水素吸蔵合金粉末の充填量を増加させても内圧の上昇が抑えられるので、内圧上昇の問題から従来は困難であったNi/MH電池の高容量化が実現し易くなる。

【0076】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明によれば、水素吸蔵合金粉末を鉍酸処理する際に、特定の添加

物質を添加するだけで、鉍酸処理に伴うNi/MH電池の内圧上昇の問題が軽減ないし解消され、しかも鉍酸処理による初期容量の増大効果(初期活性化の向上効果)は保持される。それにより、高容量化を図るためNi/MH電池への水素吸蔵合金粉末の充填量を増大させることが可能で、初期充電回数の少ない(初期活性化が容易な)Ni/MH電池を作製することができる。

【0077】本発明は、携帯用の電子・電気機器の電源用の円筒形または角型Ni/MH電池はもちろん、特に内圧増大の解消が求められている自動車用の大型角型Ni/MH電池に有効である。

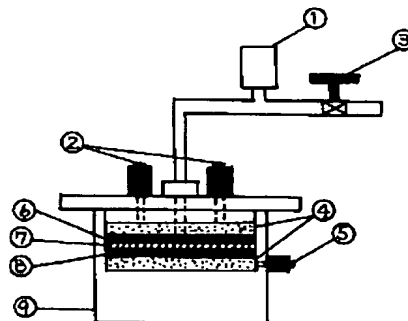
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例および比較例において内圧の測定に用いたNi/MH電池の構成を示す。

【符号の説明】

①圧力センサー、②負極端子(SUS)、③バルブ、④ SUS円盤、⑤正極端子(SUS)、⑥負極、⑦セパレーター、⑧正極、⑨セル容器

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 宮下 孝洋
新潟県中頸城郡妙高高原町大字田口272番
地 中央電気工業株式会社内
(72)発明者 古川 悟
新潟県中頸城郡妙高高原町大字田口272番
地 中央電気工業株式会社内

(72)発明者 杉山 一賢
新潟県中頸城郡妙高高原町大字田口272番
地 中央電気工業株式会社内
(72)発明者 槌矢 英司
新潟県中頸城郡妙高高原町大字田口272番
地 中央電気工業株式会社内
(72)発明者 矢部 卓志
新潟県中頸城郡妙高高原町大字田口272番
地 中央電気工業株式会社内